

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-329865

(43)Date of publication of application : 29.11.1994

(51)Int.Cl.

C08L 33/12

C08L 53/02

(21)Application number : 05-140113

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 19.05.1993

(72)Inventor : OGAWA ATSUHISA
TAKAMATSU HIDEO
OTANI MITSUO

(54) ACRYLIC THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject new composition, containing a specific acrylic resin and a specified hydrogenated block copolymer and having surface characteristics, weather resistance, etc., unique to the acrylic resin and flexibility, etc., unique to a polyolefinic elastomer in combination.

CONSTITUTION: The objective composition contains (A) 10-90 pts.wt. acrylic resin, composed of 70-100wt.% methyl methacrylate, 0-30wt.% alkyl acrylate having a 1-8C alkyl group and 0-20wt.% copolymerizable ethylenically unsaturated compound and having 0.1-0.35dl/g intrinsic viscosity measured in chloroform at 20° C and (B) 90-10 pts.wt. hydrogenated block copolymer having (i) a polymer block, composed of an aromatic vinyl compound and having 3000-30000 number- average molecular weight and (ii) a polymer block, composed of isoprene or isoprene and butadiene at (40/60) to (100/0) weight ratio of the isoprene to the butadiene, 10-60wt.% content of the component (i) and 30000-300000 number- average molecular weight.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.03.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2967015

[Date of registration] 13.08.1999

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-329865

(43) 公開日 平成6年(1994)11月29日

(51) Int. Cl. ⁵

C08L 33/12

53/02

識別記号

LJC

LLY

F I

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全7頁)

(21) 出願番号 特願平5-140113

(22) 出願日 平成5年(1993)5月19日

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 小川 敦久

茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会
社クラレ内

(72) 発明者 高松 秀雄

茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会
社クラレ内

(72) 発明者 大谷 三夫

新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2番28号 株
式会社クラレ内

(54) 【発明の名称】 アクリル系熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 アクリル系樹脂とポリオレフィン系エラストマーとの混和性を改良して、アクリル系樹脂の持つ表面硬度などの表面特性、耐候性、透明感などを保持し、かつポリオレフィン系エラストマーの持つ柔軟性、低温特性などの性質を兼ね備えた熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【構成】 20℃、クロロホルム中で測定した固有粘度が0.1～0.35dl/gであるアクリル系樹脂10～90重量部に対して、芳香族ビニル化合物からなる重合体ブロックと、イソプレン及び／またはブタジエンからなる重合体ブロックとを有するブロック共重合体の水添物90～10重量部を配合して熱可塑性樹脂組成物とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メタクリル酸メチルを主成分とするアクリル系樹脂(A) 10～90重量部、および芳香族ビニル化合物からなる重合体ブロック(a)と、イソプレンまたはイソプレンとブタジエンとからなる重合体ブロック(b)とを有するブロック共重合体の水添物(B) 90～10重量部を含有してなる熱可塑性樹脂組成物において、

アクリル系樹脂(A)が(1)メタクリル酸メチル70～100重量%、アルキル基の炭素数が1～8である少なくとも1種のアクリル酸アルキルエステル0～30重量%及びこれらと共重合可能な他のエチレン性不飽和化合物0～20重量%からなり、(2)20℃、クロロホルム中で測定した固有粘度が0.1～0.35dl/gであり、ブロック共重合体の水添物(B)が(1)ブロック共重合体の水添物(B)中の個々の重合体ブロック(a)の数平均分子量が3000～30000であり、

(2)ブロック共重合体の水添物(B)における重合体ブロック(a)の全体の含有量が10～60重量%であり、(3)重合体ブロック(b)におけるイソプレンとブタジエンの重量比が40/60以上、100/0以下であり、(4)ブロック共重合体の水添物(B)の数平均分子量が30000～300000である、ことを特徴とするアクリル系熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、柔軟性に富み、加工性、耐候性に優れた、透明性を有する熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリオレフィン系樹脂やポリオレフィン系エラストマーは、その柔軟性、押出加工性等の利点を生かして単独で、あるいはこれにその他の熱可塑性エラストマー、柔軟化剤等を配合した組成物として成形材料に使用されてきた。その例として、例えば自動車のバンパー、コンソールパネル表面などの成形材料が知られているが、ポリオレフィン系樹脂もポリオレフィン系エラストマーも共に極性基を持たないために塗装性、印刷性、着色時の発色性に劣り、加工する際に色の種類を選べないという難点がある。また、これらのポリオレフィン系樹脂及びエラストマーには柔軟性と相反して表面硬度が低く、耐擦傷性などに劣るなどの問題もある。しかし最近の環境問題への関心の高まりによってリサイクル性のある材料が注目を浴びようになり、ポリオレフィン系ポリマーに関してもその改良の研究が鋭意検討されている。

【0003】一方、アクリル系樹脂はその特長である透明性、着色(発色)性、耐候性、表面硬度などの特性を生かして各種の成形材料として用いられている。この樹脂は特に着色性と耐候性にすぐれるという利点を生かし

て屋外で使用されることが多く、また窓ガラス、蛍光灯カバーなどの透明感のある材料などにも利用されている。この樹脂はまた加熱すると単量体へと分解される性質を有するために、リサイクル性のある材料としての研究も行われている。しかしながら、アクリル樹脂は一般に柔軟性に乏しく、衝撃強度が低いため、柔軟性を改良する目的で多くの研究がなされている。

【0004】これらの両方の樹脂の特長をある程度兼ね備えている樹脂として、ABS樹脂、耐衝撃性アクリル樹脂などがあるが、ABS樹脂は透明性に劣り、また両者の樹脂は共に耐衝撃性に好影響を与えるゴム成分がその主鎖中に化学的に不安定な二重結合を有するために耐候性に劣ることが知られている。アクリル樹脂の耐候性を満足させるために、該樹脂中にAES樹脂やアクリル酸エステル系ゴムなどを分散させることが検討されているが、物性とコストのバランスから使用される用途が限定されている。

【0005】また、ポリ塩化ビニル系樹脂は、安価であるため、ポリオレフィン系樹脂と並んで広範な用途に使用されている。この樹脂は、可塑剤の量により硬度、力学物性をコントロールすることができるため、アクリル系樹脂と競合する硬度や透明性が要求される用途分野から、ポリオレフィンと競合する低硬度や柔軟性が要求される用途分野で利用され、その低コスト性から有利性を発揮してきた。ところが、ポリ塩化ビニル系樹脂は元来加工性が悪いため多くの可塑剤を必要とし、可塑剤が経時変化により表面に析出する(ブリードアウト)という問題を抱えている。また、この樹脂は加熱分解により毒性を有するハロゲン含有分解生成物を生成し、そのためにリサイクルすることが現実的に困難であることからその代替が求められている。

【0006】アクリル系樹脂とポリオレフィン系エラストマーを複合化できれば、アクリル系樹脂の持つ表面硬度などの表面特性や、耐候性、発色性などを保持しつつ、これにさらにポリオレフィン系エラストマーの持つ柔軟性、加工性、低温特性などの性質を付与することができ、安全で、且つリサイクル性のある材料が得られるはずである。ところが、ポリオレフィン系エラストマーとアクリル系樹脂とは混和性が悪く、層間剥離の発生や、失透、機械的強度の低下を避けることができず、満足な結果を得るには至っていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしして本発明の目的は、ポリオレフィン系エラストマーとアクリル系樹脂との混和性を改良して、アクリル系樹脂の持つ表面硬度などの表面特性、耐候性、透明感などを保持し、かつポリオレフィン系エラストマーの持つ柔軟性、低温特性などの性質を兼ね備えた新規なアクリル系熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らの検討の結果、上記課題は、特定の固有粘度を有するアクリル系樹脂を用い、かつポリオレフィン系エラストマーとして芳香族ビニル化合物からなる重合体ブロックと、特定の共役ジエンからなる重合体ブロックとを有する熱可塑性ブロック共重合体を用いることにより解決することが見いだされた。

【0009】すなわち本発明によれば、メタクリル酸メチルを主成分とするアクリル系樹脂(A) 10~90重量部および芳香族ビニル化合物からなる重合体ブロック(a)と、イソブレンまたはイソブレンとブタジエンとからなる重合体ブロック(b)とを有するブロック共重合体の水添物(B) 90~10重量部を含有してなる熱可塑性樹脂組成物において、アクリル系樹脂(A)が

(1) メタクリル酸メチル70~100重量%、アルキル基の炭素数が1~8である少なくとも1種のアクリル酸アルキルエステル0~30重量%及びこれらと共重合可能な他のエチレン性不飽和化合物0~20重量%からなり、(2) 20℃、クロロホルム中で測定した固有粘度が0.1~0.35dl/gであり、ブロック共重合体の水添物(B) (以下、飽和熱可塑性エラストマーと略す)が(1)ブロック共重合体の水添物(B)中の個々の重合体ブロック(a)の数平均分子量が3000~30000であり、(2)ブロック共重合体の水添物(B)における重合体ブロック(a)の全体の含有量が10~60重量%であり、(3)重合体ブロック(b)におけるイソブレンとブタジエンの重量比が40/60以上、100/0以下であり、(4)ブロック共重合体の水添物(B)の数平均分子量が30000~300000である、ことを特徴とする柔軟でかつ耐候性、表面特性に優れるだけでなく透明性を有するアクリル系熱可塑性樹脂組成物が提供される。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。

【0011】本発明において用いられるアクリル系樹脂(A)は、メタクリル酸メチルを70重量%以上含んでいることが必要であり、これにより機械的強度、耐熱性、耐候性、発色性、着色性等の性質が良好なものとなる。

【0012】かかるアクリル系樹脂において、アルキル基の炭素数が1~8である少なくとも1種のアクリル酸アルキルエステルは0~30重量%の範囲の量で用いられ、その具体例としてはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどが挙げられる。

【0013】これらと共重合可能な他のエチレン性不飽和化合物は0~20重量%の範囲の量で用いられ、その具体例としてはメタクリル酸、メタクリル酸金属塩、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸s-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸グリシジル、メ

タクリル酸シクロヘキシルなどのメタクリル酸エステル化合物、酢酸ビニルなどのビニルエステル化合物、スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物、無水マレイン酸、マレイン酸モノ、及びジアルキルエステル、N-フェニルマレイミドなどのマレイミド系化合物などが挙げられる。これらの化合物は1種以上を任意に組合せて任意の比率で使用することができる。

【0014】本発明で用いられるアクリル系樹脂(A)は20℃、クロロホルム中で測定した固有粘度が0.1~0.35dl/gの範囲にあることが重要である。固有粘度が0.1dl/gよりも小さい場合には強度、耐候性及び耐熱性が激しく損なわれ、所望の樹脂組成物が得られない。また固有粘度が0.35dl/gよりも大きい場合、互いの樹脂同士の混和性が低下し、その結果表面の肌荒れ、層間剥離等を引き起こしやすく、所望の良好な成形物が安定して得られない。

【0015】このアクリル系樹脂(A)は溶液重合、乳化重合、懸濁重合等の一般の重合手法によって製造が可能であり、またその製造方法には特に制限はない。

【0016】本発明において(B)成分として用いられるブロック共重合体の水添物は、芳香族ビニル化合物からなる重合体ブロック(a)と、イソブレン単独重合体またはイソブレン-ブタジエン共重合体の部分的もしくは完全な水添物であり、イソブレンとブタジエンの重合比が40/60~100/0の範囲にある重合体ブロック(b)とを有する。

【0017】ここで用いられる芳香族ビニル化合物は、スチレン、 α -メチルスチレンなどであり、これらは単独で、もしくは2種以上を組合せて使用することができる。(B)成分中の重合体ブロック(a)は、数平均分子量が3000~30000の範囲にあることが必要であり、さらに該重合体ブロック(a)は重合体ブロック(b)との合計重量に対する割合で10~60重量%の範囲にあることが必要である。

【0018】この(B)成分を構成するブロック共重合体の形状について厳密な意味での制限はないが、一般的には芳香族ビニル化合物からなる重合体ブロック(a)と、共役ジエンからなる重合体ブロック(b)とが、 $(a-b)_n$ 、 $(a-b)_n-a$ 、 $(b-a)_n-a$ [nは1以上の整数]の形状のものがよく、なかでもa-b-aの形状のものがアクリル系樹脂と混合の際の作業性、得られる樹脂の性能の点からより好ましく用いられる。

【0019】重合体ブロック(b)におけるイソブレンとブタジエンの重量比(イソブレン/ブタジエン)は40/60~100/0、より好ましくは50/50~100/0の範囲内にあることが必要であり、その分子鎖の一次構造はランダム、及びブロックのいずれの構造を有していてもよい。

【0020】本発明において(B)成分はこれを構成す

るブロック (b) の不飽和二重結合が水添されている必要があり、耐熱性及び耐候性を考慮すると水添率は70%以上であることが好ましい。

【0021】このような要件を満たすブロック共重合体の水添物 (B) はさらに数平均分子量が30000~300000の範囲にあることが必要であり、これにより該ブロック共重合体の水添物は熱可塑性の性質が発現し、かつアクリル系樹脂との混和性が良好なものとなる。

【0022】本発明で用いられる成分 (B) のブロック共重合体の水添物の製造は、通常行われる有機アルカリ金属触媒を用いるアニオンリビング重合などによりポリマーを得、ついでこれを水添することによってなされる。例えば、*n*-ブチルリチウム、*s*-ブチルリチウムなどのアニオン重合開始剤を用いてヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの飽和脂肪族炭化水素化合物、またはベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物を溶媒に用いて30から60℃の温度条件下で、芳香族ビニル化合物とイソプレン、ブタジエンなどの共役ジエン系単量体を系内に逐次添加して重合させることによりブロック共重合体を得る方法、あるいは上記と同様の条件下にて、芳香族ビニル化合物とイソプレン、ブタジエンなどの共役ジエンを重合させることにより2元ブロック共重合体のリビングポリマーを製造し、これを1, 2-ジブプロモエタン、1, 4-ジブプロモブタン、1, 4-ジクロロベンゼンなどのジハロゲン化合物によってカップリング処理することにより得る方法が例示される。

【0023】得られたブロック共重合体は、常法にしたがって水添することで水添物とされる。水添触媒としては均一系触媒、または不均一系触媒を用いることができる。均一系触媒としては有機遷移金属触媒 (例えばニッケルアセチルアセトナート、コバルトアセチルアセトナート、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸コバルトなど) とアルミニウム、アルカリ金属、アルカリ土類金属などの金属のアルキル化物との組合せによるチーグラ触媒などが用いられ、これらは水添に供されるブロック共重合体の二重結合当り0.01~0.1mol%程度使用される。この場合の水添反応は常温~150℃、常圧~50kg/cm²の水素圧下で行われ、約1~50時間で終了する。反応終了後、容器中に酸性の水を加え、激しく攪拌させることで水添触媒を水中に溶解させる。相分離している2相のうちの水相を除去し、さらに溶媒を留去することで、目的とするブロック共重合体の水添物を得る。

【0024】不均一触媒としては、ニッケル、コバルト、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、白金などの金属触媒を単独でもしくはこれらの金属化合物をシリカ、ケイソウ土、アルミナ、活性炭などに担持して用い、その量はブロック重合体の重量に対して0.5~10重量

%が適当である。水添反応は常温~250℃、常圧~200kg/cm²の水素圧下で行われ、約1~50時間で終了する。反応終了後、容器から反応生成物を取り出し、触媒を濾別し、得られた濾液から溶媒を留去することで、目的とするブロック共重合体の水添物を得る。

【0025】本発明において (A) 成分と (B) 成分とを10/90~90/10の範囲の重量比で混合し、使用することによって、柔軟性に富むだけでなく加工性と耐候性に優れ、かつ透明感を有する熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。さらに、該組成物に対してさらに高い耐候性が要求される場合は、(A) 成分と (B) 成分とを25/75~90/10の範囲の重量比で用いるのがよい。

【0026】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、補強剤、充填剤、顔料などの各種添加剤を任意に含有することができる。その例を示すならば、例えばカーボンブラック、マイカ、ガラス繊維、炭素繊維などの補強剤、アルミナ、タルク、ゼオライト、フェライト、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウムなどの充填剤、染料、顔料、難燃剤、紫外線吸収剤、その他機能性添加剤として用いられる有機系、または無機系添加剤などである。またその添加量は一般に用いられる量の範囲であり、例えば全樹脂組成物100重量部に対して0.001~50重量部、または場合によりこれ以上の量を用いることができる。さらに本発明の熱可塑性樹脂組成物は、所望によりポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類、ポリブテン、ポリイソブチレン、プロセスオイル等のオレフィン系可塑剤を、物性を損なうことのない範囲で含有することができる。

【0027】所望の組成物を得るための混合方法は従来の慣用の方法で行うことができ、その方法に特に制限はない。例えば通常の押出機、ニーダーなどの熔融混練機によって熔融状態で混合する方法で行うことができる。またその際、(A) および (B) の各成分を同時に熔融混練してもよく、またあらかじめ任意の選択によって一方を熔融混練した物に対して残りの成分を添加して熔融混練してもよい。その際、各原料樹脂が熔融流動する温度以上で、しかも劣化を起こさない範囲の温度で混練することが必要であり、その温度は具体的には150~300℃の範囲であるが、より好適な温度は180~280℃で行われる。

【0028】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、各実施例における部は重量部を表す。また各物性は次に示す方法によって求めた。

(1) 固有粘度：クロロホルム中に一定濃度のアクリル系樹脂を溶解して、20℃にて自動粘度計 (仏 f i c a 社製) にて測定した。

(2) 引張物性試験：J I S K-7113に準拠、射出成型により成型したダンベル2号試験片を用いて測定し

た。

(3) 硬度:ASTMD-2240、またはJISK-6301に準拠して測定した。

(4) 鉛筆擦傷性:JISK-5400に準拠した方法、装置により擦傷性を評価した。

(5) 全光線透過率:可視光線の吸収スペクトルより算出した。

(6) 分散状態:溶体室素中にて冷却した試験片を破断し、その破断面を走査型電子顕微鏡にて観察、分散粒子の平均粒子径を測定して評価した。

【0029】なお、本実施例に用いたアクリル樹脂、および飽和熱可塑性エラストマーは以下のようにして製造した。

【0030】アクリル樹脂(1)の製造法

還流冷却器付き重合容器に純水500部を仕込み、次いでメタクリル酸メチル425部、アクリル酸メチル55部、ラウリルパーオキサイド2.5部、ラウリルメルカプタン4部の混合溶液を仕込み、攪拌しながら窒素で雰囲気置換した後、80℃まで昇温し2時間、次いで95℃で1時間重合して、水洗、乾燥し、ビーズ状の重合物を得た。このビーズ状重合物の20℃、クロロホルム中で測定した固有粘度は0.283dl/gであった。

【0031】アクリル樹脂(2)の製造法

還流冷却器付き重合容器に純水500部を仕込み、次いでメタクリル酸メチル460部、アクリル酸メチル40部、ラウリルパーオキサイド2.5部、ラウリルメルカプタン3.5部の混合溶液を仕込み、攪拌しながら窒素で雰囲気置換した後、80℃まで昇温して2.5時間、次いで95℃で1時間重合して、水洗、乾燥し、ビーズ状の重合物を得た。このビーズ状重合物の20℃、クロロホルム中で測定した固有粘度は0.314dl/gであった。

【0032】アクリル樹脂(3)の製造法

還流冷却器付き重合容器に純水500部を仕込み、次いでメタクリル酸メチル460部、アクリル酸メチル40部、ラウリルパーオキサイド2.5部、ラウリルメルカプタン1部の混合溶液を仕込み、攪拌しながら窒素で雰囲気置換した後、80℃まで昇温して2.5時間、次いで95℃で1時間重合して、水洗、乾燥し、ビーズ状の重合物を得た。このビーズ状重合物の20℃、クロロホルム中で測定した固有粘度は0.488dl/gであった。

【0033】飽和熱可塑性エラストマー(1)の製造
攪拌機及び滴下漏斗の付属した耐圧反応容器にシクロヘキサン500部及びs-ブチルリチウム14.3部を仕込み、50℃に昇温して、滴下漏斗よりスチレン48部を連続的に仕込み、次いでイソブレン304部を連続的に仕込み、その後スチレン48部を連続的に仕込んで10時間重合を行った。その後反応系を水素で置換し、ケイソウ土担持ニッケル触媒を8部加えて15kg/c

m³の水素圧下、150℃で10時間反応させた。反応生成物をシクロヘキサンで希釈して触媒を濾別し、次いで濾液を減圧下で濃縮乾燥して飽和熱可塑性エラストマー(1)を得た。NMRによりスチレン-水添イソブレン-スチレンの3元ブロック共重合体であることを確認し、スチレン含有量は24.7%であった。またGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)の分析から、スチレンブロックの数平均分子量は3,800、イソブレンブロックの数平均分子量は23,200、全体の数平均分子量は30,800であった。ヨウ素価による水添率は98.9%であった。

【0034】飽和熱可塑性エラストマー(2)の製造
攪拌機及び滴下漏斗の付属した耐圧反応容器にシクロヘキサン500部及びs-ブチルリチウム16.9部を仕込み、50℃に昇温して、滴下漏斗よりスチレン60部を連続的に仕込み、次いでイソブレン280部を連続的に仕込み、その後スチレン60部を連続的に仕込んで7時間重合を行った。その後反応系を水素で置換し、ケイソウ土担持ニッケル触媒を25部加えて15kg/cm³の水素圧下、150℃で7時間反応させた。反応生成物をシクロヘキサンで希釈して触媒を濾別し、次いで濾液を減圧下で濃縮乾燥して飽和熱可塑性エラストマー(2)を得た。NMRによりスチレン-水添イソブレン-スチレンの3元ブロック共重合体であることを確認し、スチレン含有量は30.8%であった。またGPCの分析から、スチレンブロックの数平均分子量は5,500、イソブレンブロックの数平均分子量は24,100、全体の数平均分子量は35,100であった。ヨウ素価による水添率は93.2%であった。

【0035】飽和熱可塑性エラストマー(3)の製造
攪拌機及び滴下漏斗の付属した耐圧反応容器にシクロヘキサン500部及びs-ブチルリチウム9部を仕込み、50℃に昇温して、滴下漏斗よりスチレン120部を連続的に仕込み、次いでイソブレン160部を連続的に仕込み、その後スチレン120部を連続的に仕込んで7時間重合を行った。その後反応系を水素で置換し、ケイソウ土担持ニッケル触媒を20部加えて15kg/cm³の水素圧下、150℃で10時間反応させた。反応生成物をシクロヘキサンで希釈して触媒を濾別し、次いで濾液を減圧下で濃縮乾燥して飽和熱可塑性エラストマー(3)を得た。NMRによりスチレン-水添イソブレン-スチレンの3元ブロック共重合体であることを確認し、スチレン含有量は61.1%であった。またGPCの分析から、スチレンブロックの数平均分子量は21,400、イソブレンブロックの数平均分子量は27,200、全体の数平均分子量は70,000であった。ヨウ素価による水添率は93.2%であった。

【0036】

【表1】

表 1

アクリル系樹脂	1	2	3
固有粘度 (dl/g)	0.283	0.314	0.488
共重合モノマー (重量%)	14	14	14
共重合モノマー (種類)	MA	MA	MA

MA: アクリル酸メチル

【0037】

【表2】

表 2

飽和熱可塑性エラストマー	1	2	3
スチレン含有量 (重量%)	24.7	30.8	61.1
スチレン分子量	3800	5500	21400
全分子量	30800	35100	70000

実施例1～5、比較例1～2

アクリル樹脂、飽和熱可塑性エラストマーをミキサーにて表3に示す組成で混合し、窒素雰囲気下で密閉式ニーダー中に供給、230℃、100rpmの条件で5分間 30

熔融混合した。得られた混合物を熱プレス成形にて各種試験片に成形して測定した物性を表3に示す。

【0038】

【表3】

表 3

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
(A) アクリル樹脂 成分 (部)	50	←	70	50	←	←	←
(A) アクリル樹脂 成分 (種類)	1	1	1	2	2	3	3
(B) 飽和熱可塑性エラ ストマー (部)	50	←	30	50	←	←	←
(B) 飽和熱可塑性エラ ストマー (種類)	1	2	1	1	2	2	3
引張破断強度 (kg/cm ²)	200	190	170	180	180	170	170
引張破断伸度 (%)	190	190	90	170	160	120	40
硬 度 (JIS硬度-A) (ショ7硬度-D)	86	87	93	86	86	88	92
鉛筆 擦 傷 性	H	H	HB	H	H	HB	HB
全光線透過率 (%)	89	86	86	86	85	76	56
平均分散粒子径 (μm)	≤0.1	≤0.1	≤0.2	≤0.2	≤0.2	≤1.0	≤1.5

【0039】

【発明の効果】本発明によれば、特定の構造、物性を有するアクリル系樹脂と、特定の構造、物性を有する飽和

熱可塑性エラストマーを混合することにより、柔軟性に富むだけでなく加工性と耐候性に優れ、かつ透明性を有する熱可塑性樹脂組成物が提供される。